

00/00268

SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT REC'D CONFÉDÉRATION SUISSE CONFEDERAZIONE SVIZZERA

2 2 MAY 2000 PCT

Bescheinigung

Die beiliegenden Akten stimmen mit den ursprünglichen technischen Unterlagen des auf der nächsten Seite bezeichneten Patentgesuches für die Schweiz und Liechtenstein überein. Die Schweiz und das Fürstentum Liechtenstein bilden ein einheitliches Schutzgebiet. Der Schutz kann deshalb nur für beide Länder gemeinsam beantragt werden.

Attestation

Les documents ci-joints sont conformes aux pièces techniques originales de la demande de brevet pour la Suisse et le Liechtenstein spécifiée à la page suivante. La Suisse et la Principauté de Liechtenstein constituent un territoire unitaire de protection. La protection ne peut donc être revendiquée que pour l'ensemble des deux Etats.

Attestazione

Bern,

Gli uniti documenti sono conformi agli atti tecnici originali della domanda di brevetto per la Svizzera e il Liechtenstein specificata nella pagina seguente. La Svizzera e il Principato di Liechtenstein formano un unico territtorio di protezione. La protezione può dunque essere rivendicata solamente per l'insieme dei due Stati.

PRIORITY

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

1 6. Mai 2000

Eidgenössisches Institut für Geistiges Eigentum Institut Fédéral de la Propriété Intellectuelle Istituto Federale della Proprietà Intellettuale

Patentverfahren Administration des brevets Amministrazione die brevetti



Patentgesuch Nr. 1999 1108/99

HINTERLEGUNGSBESCHEINIGUNG (Art. 46 Abs. 5 PatV)

Das Eidgenössische Institut für Geistiges Eigentum bescheinigt den Eingang des unten näher bezeichneten schweizerischen Patentgesuches.

Titel.

Entsorgung von radioaktiven und/oder toxischen Materialien.

Patentbewerber: Paul Scherrer Institut

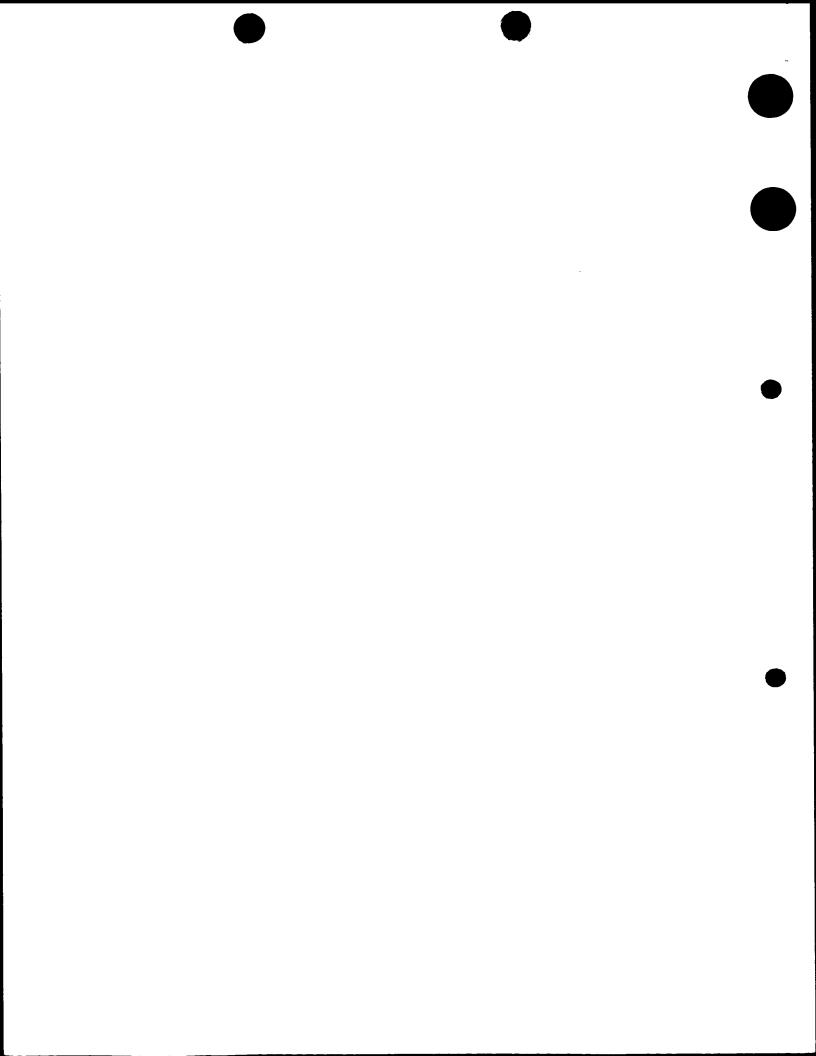
5232 Villigen PSI

8050 Zürich

Vertreter: Troesch Scheidegger Werner AG Siewerdtstrasse 95 Postfach

Anmeldedatum: 14.06.1999

Voraussichtliche Klassen: G21F



10

15

20

25



- 1 -

Entsorgung von radioaktiven und/oder toxischen Materialien

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Entsorgen von radioaktiven und/oder toxischen Materialien, insbesondere von radioaktivem Graphit sowie Vergussgmasse bzw. Giesskörper, insbesondere hergestellt unter Verwendung der vorab definierten Verfahren.

Die Entsorgung von u.a. radioaktiven Abfällen, wie insbesondere von radioaktivem Reaktorgraphit, ist ein nach wie vor ungelöstes Problem. Wohl werden zur Zeit radioaktive und/oder schwerst- toxische Materialien beispielsweise durch sogenannte Kompaktkonditionierung bzw. durch Verfestigung (Einzementierung) etc. für eine sog. Endlagerung entsorgt, doch entstehen dabei sehr grosse Volumina an zu entsorgendem bzw. endzulagerndem Material. Von Reaktorgraphit beispielsweise sind in den USA, Grossbritanien, Frankreich und Deutschland bisher keine grösseren Mengen entsorgt worden, da derzeit keine konkreten Konditionierungs- und Entsorgungsstrategien bestehen. Wohl wird in Frankreich und Grossbritanien die Graphitverbrennung als möglicher Weg diskutiert, doch sollten derartige Abfälle wegen hoher Inventare an radioaktivem Tritium (T) und Kohlenstoff-14 (C-14) nicht verbrannt werden, weil dies infolge einer Emission in die Atmosphäre zu einer erheblichen ökologischen Belastung führen würde. Insbesondere von seiten der USA und anderen Nationen werden gegenüber einer Verbrennung grosse Bedenken ins Feld geführt. Gemäss dem Stand der Technik vorgeschlagene Entsorgungsszenarien, insbesondere für die Entsorgung von radioaktivem Graphit, wird auf das im Anhang angeführte Literaturverzeichnis verwiesen.

1108/99,

Es ist daher eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine gegenüber den heute bekannten Methoden verbesserte Entsorgung, insbesondere von radioaktiven Abfällen wie radioaktivem Graphit, vorzuschlagen, da in naher Zukunft mit grösseren Mengen insbesondere von radioaktivem Reaktorgraphitabfall zu rechnen ist.

5

20

Erfindungsgemäss wird die gestellte Aufgabe mittels einem Verfahren gemäss dem Wortlaut nach Anspruch 1 gelöst.

Die Erfindungsidee besteht darin, dass der zu entsorgende radioaktive und/oder schwersttoxische Abfall, wie insbesondere zu
entsorgender radioaktiver Reaktorgraphit, nach Zermahlung bzw.
nach Brechung Zuschlags- und Zusatzstoffe in entsprechenden
Bindemittel-/Zuschlagstoffrezepturen für die Herstellung von
Giess- und/oder Verfüllmörtel zur Abfallkonditionierung substituiert.

Gemäss einer Ausführungsvariante der vorliegenden Erfindung soll beispielsweise in einer ein hydraulisches Bindemittel enthaltenden Rezeptur von Verguss- bzw. Giessmörtel und -beton, wie insbesondere von Zement der üblicherweise verwendete Sand bzw. Kies durch das gemahlene bzw. gebrochene und zu entsorgende radioaktive und/oder toxische Material, wie insbesondere durch den zu entsorgenden radioaktiven Reaktorgraphit, ersetzt werden. Bevorzugte Ausführungsvarianten des erfindungsgemässen Verfahrens sind in den abhängigen Ansprüchen charakterisiert.

Die Entsorgung von radioaktivem Reaktorgraphit wird somit beispielsweise durch Nasszermahlen mit anschliessendem, mitunter
vollständigem Substituieren von Zugschlagstoffen wie Sand
und/oder Kies und/oder Zusatzstoffen in zementgebundenen Massen
wie Zementmörtel, Beton, die z.B. in Form einer Graphit-/Ze-

mentmörtelmatrix zum Verfüllen von sonstigen abfallbeladenen Behältern wie Container und dergleichen eingesetzt werden. Durch diese Art der Abfallkonditionierung lässt sich eine vollständige Eliminierung des sonst beim Verfestigen von radioaktivem Reaktorgraphit entstehenden Abfallvolumens erzielen, das alleine oder mit anderen radioaktiven Abfällen als endkonditionierte Abfallgebinde dann vorliegen würde. Diese Methode der Graphitentsorgung ist aus ökonomischer Sicht mit erheblichen Kosteneinsparungen verbunden, da sonst hohe Entsorgungskosten anhand von zusätzlich zu erzeugenden Abfallgebinden mit einer anschliessenden Lagerung anfallen würden.

Die Verwendung von Giess- und Füllmörtel, bestehend aus Sand, Zementbindemittel und speziellen Zusatzstoffen, wird häufig zum Verfestigen von radioaktiven Abfällen, wie beispielsweise Reaktorabschirmungen, Graphitsegmente, Betonbruchstücke, etc. verwendet, in dem die Mörtelmasse die Zwischenräume in den abfallbeladenen Behältern wie Containern ausfüllt und so eine feste, monolytische Abfallgebindeeinheit bildet. Gegenüber diesem aus dem Stand der Technik bekannten Vergiessen hat nun die erfindungsgemäss vorgeschlagene Vorgehensweise den Vorteil, dass auch in dem die Zwischenräume ausfüllenden Mörtel radioaktive Materialien enthalten sind, wie insbesondere der erwähnte radioaktive Reaktorgraphit.

Die Methode zur Graphitentsorgung besteht beispielsweise aus 25 den folgenden Schritten:

Nassmahlen von radioaktivem Reaktorgraphit mittels eines
 Mahlwerkes wie einer z.B. in der Splittfabrikation bekannten
 Brechmühle zu Korngrössen von 0 - ca. 60 mm Durchmesser zum
 Zweck einer Substitution von Zuschlags- und/oder Zusatzstof-

10

15

fen, wie beispielsweise von bis zu 100% Sand (hier Korngrössen bis 6 mm) als Zuschlagstoff in der zementgebundenen Rezeptur, die grössenordnungsmässig zu ca. 45 Gew.% in zementhaltigenVerfüllmörteln, welche für die Endkonditionierung zum Verfestigen sonstiger zu entsorgender Abfälle in Behältern eingesetzt werden, enthalten sein kann. Die Zugabe von zermahlenem Graphit kann auch über den Mengenanteil des Sandes hinaus mitunter durch weitere Sustitution von Zusatzstoffen bis 50 Gew.% im Zementmörtel vorliegen.

5

- In Betonmassen können Zuschlagstoffe wie Kies- und Sandanteil und mitunter auch Zusatzstoffe durch gebrochenen und zermalenen raioaktiven Graphit substituiert werden, so dass solche Betonmischungen bis 75 Gew.% Graphit enthalten können.
- Vermischen des nasszermahlenen Graphits mit einer dafür her gestellten Verfestigungsmatrix, z.B. zementgebundene Massen
 wie Zementmörtel, Beton, etc..
- Füllen der radioaktiven, fliessfähigen, sich später verfestigenden bzw. abbindenden "Reaktorgraphit-Verfüllmatrix" in die bereits mit anderen festen Abfällen beladenen, vorkonditionierten Abfallbehälter zum Erzeugen von Abfallgebinden.

 Ausserdem lassen sich auch flüssige radioaktive Abfälle durch Vermischen mit einer dafür geeigneten "reaktorgraphithaltigen Verfüllmatrix" verfestigen.

Die beispielsweise beschriebene Methode zur Entsorgung von Reaktorgraphit in der verfestigten Verfüllmatrix, die z.B. zur
Herstellung von Abfallgebinden mit bereits vorkonditionierten
radioaktiven Abfällen zum Einsatz kommt, wird anhand der beispielsweise und beigefügten Fig. 1 und 2 näher veranschaulicht.
Eine Verfestigung von schwach radioaktivem, nasszermahlenem

Graphit zur Herstellung von sog. "verlorenen Abschirmungen", d.h. für gefertigte Abschirmungen für den Einsatz in Atomanlagen sowie Zwischen- oder Endlager etc., wäre auch denkbar.

Bezugnehmend auf die beiden erwähnten Fig. 1 und 2 zeigt Fig. 1 im Schnitt ein Beispiel eines Containers 1, enthaltend diverse zu entsorgende radioaktive Materialien, welche in einer erfindungsgemäss vorgeschlagenen Vergussmatrix eingeschlossen sind. So zeigt Fig. 1 schematisch beispielsweise ein Graphitsegment 3, Graphitbruchstücke 5, Segmente eines thermischen bzw. biologischen Schutzschildes 7 sowie Colemanitbetonbruchstücke 9. Diese zu entsorgenden und im Container 1 eingegossenen Materialien sind in einer erfindungsgemäss vorgeschlagenen radioaktiven graphithaltigen Zementmörtelmatrix 11 eingegossen.

Fig. 2 zeigt im Schnitt ein weiteres Containergebinde 21, wobei es sich beispielsweise um einen 20 t BetondünnwandKleincontainer handeln kann, zur Hauptsache enthaltend radioaktive Stahl- bzw. Graugussabfälle, welche beispielsweise als
Schutzschilder in Atomreaktoren verwendet worden sind.

Die Erfindung soll weiter anhand von beispielsweise aufgeführten Rezepturformulierungen näher erläutert werden. Dabei zeigt
die nachfolgende Tabelle 1 vier Rezepturen mit Maximalkorngrössen des Graphites von 6 mm, 15 mm, 30 mm und 60 mm.

5

Tabelle 1

Maximalkorn Graphit	mm	6	15	30	60
Graphitbeladen trocken	kg/m³	762,7	976,4	1138,1	1303,3
Grapiiroz ozone					1000
Graphit ¹) Moco 2 (2,5%	g	310,0	490,4	692,4	980,8
H ₂ O)					
Micropoz	g	55,0	56,1	56,7	57,0
Clino Eu 1	g	29,7	30,3	30,6	30,8
HTS	g	220,0	224,4	226,6	228,0
Pozzolith Plus (50% TS)	g	4,0	4,1	4,1	4,1
Netzmittel	g	0,6	0,6	0,6	0,6
Zugabewasser	a	133,5	138,9	143,1	146,8
Σ Einwaage ohne Zugabew	g	619,3	805,9	1011,0	1301,4
Z Elliwaage office Zugabew					1.553
Oberfläche des Graphits	Cm ²	16234	16393	16473	16530
Rohdichte ρ_0 gemessen	g/cm³	1,90	1,93	1,95	1,97
"theoretisch, ohne Luft	g/cm³	1,94	1,97	1,99	2,02
Luftporen berechnet	Vol-%	2,3	2,2	2,4	2,2

¹⁾ Reaktorgraphit mit Rohdichte trocken = 1,70 kg/dm³, ~ nass = 1,87 kg/dm³ und Porosität = 17,34 Vol.-%.

Bei Mikropoz handelt es sich um amorphdisperse Kieselsäure, ein Bindemittel für überschüssiges Calziumhydroxid $(Ca(OH)_2)$. Diese disperse Kieselsäure dient zur Erhöhung der Auslaugfestigkeit.

Bei Clino EU 1 handelt es sich um Zeolith, d.h. um ein Substitutionsmittel zum Binden von Cäsium und Strontium, welches mobile radioaktive Spaltprodukte sind, welche in der Regel leicht löslich sind. Durch Zeolith wird das Auslaugen von mobilen Radionukliden verhindert.

HTS: Hierbei handelt es sich um Portlandzement, oder um höherwertige Zemente wie beispielsweise sulfatbeständige Zemente bzw. korrosionsfeste Zemente, welche speziell im Brückenbau und für Anwendungen unter Wasser verwendet werden. Grundsätzlich sind folgende Bindemittel möglich:

Hydraulisch wirkende Portland-, Hochofen-, Flugasche-, Trass-,

Oelschiefer-, Tonerdeschmelz-, Ferrari- und Weisszemente, allein, in Kombination untereinander oder mit Silica-Staub, Puzzolan, hydraulischem Kalk, Calciumhydroxid, Calciumoxid, Magnesiumhydroxid, Magnesiumoxid, Calciumsulfat-Hemihydrat, Calciumsulfat-Anhydrid sowie anorganische Geopolymere. Ebenfalls möglich ist die Verwendung von Reaktionsharzen, wie beispielsweise
Epoxydharze, Siliconharze, Polyurethanharze etc., alleine sowie
in Kombination mit den obenerwähnten Bindemitteln.

Pozzolith Plus (50% TS): Hierbei handelt es sich um Quarzmehl für die Optimierung der Fliessfähigkeit bzw. des Füllgrades der Mörtelmischung. Gegebenenfalls kann das Quarzmehl ebenfalls durch feingemahlene Graphitabfälle ersetzt werden.

Netzmittel: Dient zum Benetzen der Graphitoberfläche und zum Verhindern von Lufteinschlüssen. An sich können handelsübliche

5

10

bekannte Netzmittel verwendet werden, welche jedoch nicht schäumend sind.

In den beigefügten Fig. 3 - 6 sind die entsprechenden Siebanalysen des in den vier Formulierungen verwendeten Graphites dargestellt, wobei Fig. 3 eine max. Korngrösse von 6 mm darstellt, Fig. 4 eine solche von max. 15 mm, Fig. 5 von 30 mm und Fig. 6 von 60 mm.

In der nachfolgenden Tabelle 2 sind die Korngrössenverteilungen der verschiedenen Graphitzuschläge mit den Maximalkorn-Durchmessern 6, 15, 30 und 60 mm angeführt, wie sie entsprechend in den Fig. 3 - 6 dargestellt sind.

5

- 9 -

Tabelle 2

Siebloch	-	Ø	S	i	e	b	d	u	r	С	h	g	a	n	g

[Gew-%] 100,0 70,6
70,6
50,0
50,0
31,6
25,7
23,7
18,4
12,4
8,8
6,1
3,9
0,0

Wie aus den vier Formulierungen deutlich erkennbar, kann bei Verwendung eines Maximalkorns bis zu 60 mm die Rezeptur mit wesentlich mehr Graphit beaufschlagt werden, d.h. ca. 70% mehr als bei einem Maximalkorn des Graphits von 6 mm. Welche Formulierung schlussendlich für das Vergiessen von weiteren radioaktiven bzw. toxischen Abfällen verwendet wird, hängt von der "Sperrigkeit" bzw. von den Dimensionen dieser Abfälle ab sowie

von der Grössenordnung der Beladung der Graphit-/Zementmörtelmasse. Je grösser das Maximalkorn des Graphits in der Mörtelrezeptur, desto höher ist die Graphitbeladung der Formulierung.

Eine erste Untersuchung von aus den vier angeführten Rezepturen der Graphit/Zementmörtelmischungen hergestellten Probekörpern auf Druckfestigkeit nach 28 Tagen Aushärtung ergab Werte von 42 N/mm^2 bis zu 51 N/mm^2 . Damit ist die von der HSK und der NAGRA geforderte Mindestdruckfestigkeit an verfestigten Abfallmatrizen von 10 N/mm^2 deutlich überschritten. Die Auslaugdaten von Radionukliden in demineralisiertem und gipsgesättigtem Wasser (nach ISO-Norm Nr. 6961) ist $< 5 \cdot 10^{-6}$ m/d.

Der grosse Vorteil der erfindungsgemäss vorgeschlagenen Graphit-/Zementmörtelrezepturen liegt darin, dass nebst dem Vergiessen von irgendwelchen radioaktiven und/oder toxischen Abfällen sowie zusätzlich zu entsorgenden Flüssigkeiten anstelle des üblicherweise verwendeten Sandes bzw. Kieses oder anderer Zusatzstoffe radioaktiver Reaktorgraphit entsorgt werden kann. Dabei kann ein höherer Füllgrad verwendet werden, als dies üblich ist bei der Verwendung von Sand bzw. von mineralischen Füllstoffen.

Literaturverzeichnis

5

10

15

- M. Dubourg, Nuclear Engineering and Design 154 (175) Solution to level 3 dismantling of gas-cooled reactors: the graphite-incineration, Seite 73 - 77,
- 25 2. Kontec'99, 4. Internationales Symposium "Konditionierung radioaktiver Betriebs- und Stillegungsabfälle" 15. 17. März 1999, St. Theis et al., Langzeitgarantiewerte für C-14 am Beispiel des Endlagers Morsleben, Seite 859 876,



- 3. H.H. Loosli, Local and Global C-14-Concentrations, (als Beilage 1 beigefügt, Literatur Referenz wird später nachgereicht).
- 4. H.H. Loosli, Ingeborg Levin, Lokale und globale ¹⁴C-Konzentrationen und die dadurch bewirkten Strahlendosen. Seminar über Umweltbelastung durch langlebige künstlich erzeugte Radionuklide, Luzern und Vitznau, 29. und 30. Juni 1995.

5

15



Patentansprüche

- 1. Verfahren zum Entsorgen von radioaktiven und/oder toxischen Materialien, dadurch gekennzeichnet, dass in einer Bindemittel/Zuschlagstoffmischung für die Herstellung von Vergussmassen, Mörtel, Giessharzen und dergleichen der Zuschlagstoff wenigstens teilweise durch das zu entsorgende Material substituiert wird.
- Verfahren, insbesondere nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Bindemittel mindestens zu Teilen ein hydraulisches Bindemittel verwendet wird.
 - 3. Verfahren, insbesondere nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass wenigstens teilweise als Bindemittel ein Reaktionsharz verwendet wird.
- 4. Verfahren, insbesondere nach einem der Ansprüche 1 3, dadurch gekennzeichnet, dass das radioaktive und/oder toxische
 Material als Zuschlagstoff bzw. Füllstoff mit dem Bindemittel
 als Mörtel oder Giessmasse zum Vergiessen bzw. Einkapseln von
 weiteren zu entsorgenden Materialien in einem Behältnis bzw.
 Container verwendet wird.
- 5. Verfahren, insbesondere nach einem der Ansprüche 1 4, dadurch gekennzeichnet, dass radioaktiver Graphit, wie insbsondere Reaktorgraphit, zerkleinert und mind. mit einem vorzugsweise hydraulischen Bindemittel, wie Zement sowie gegebenenfalls weiteren Additiven als Mörtel- oder Giessmasserezeptur für das Vergiessen bzw. Einkapseln von weiteren radioaktiven und/oder toxischen Materialien, wie insbesondere von Reaktorabfällen bzw. zu entsorgenden Reaktorteilen, verwendet wird.



- 6. Verfahren, insbesondere nach einem der Ansprüche 1 5, dadurch gekennzeichnet, dass zunächst radioaktiver Reaktorgraphit nasszermahlen wird zu einer Korngrösse < 60 mm, vorzugsweise < 30 mm und anschliessend zusammen mit mind. einem hydraulischen Bindemittel wie Zement zur Herstellung einer Mörtel- oder Vergussmasserezeptur gemischt wird.
- 7. Verfahren, insbesondere nach einem der Ansprüche 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Rezepturadditive zur Erhöhung der Fliessfähigkeit, des Füllgrades, der Korrosionsbeständigkeit, der Alterungsbeständigkeit, der Auslaugfestigkeit sowie zur Oberflächenbenetzbarkeit zugefügt werden.
- 8. Verfahren, insbesondere nach einem der Ansprüche 5 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Füllgrad der Rezeptur mit gemahlenem und/oder gebrochenem radioaktivem Graphit höher ist, als der Füllgrad bei Verwendung von konventionellen mineralischen Füllstoffen, wie insbesondere von Zuschlagstoffen wie Sand, Kies und/oder Zusatzstoffen wie Clinoptilolith, Micropoz, Kalksteinmehl, Quarzmehl und anderen.
- 9. Verfahren, insbesondere nach einem der Ansprüche 1 8, da20 durch gekennzeichnet, dass als Bindemittel sulfatbeständiger
 und/oder korrosionsbeständiger Zement verwendet wird.
 - 10. Vegussmasse, enthaltend als Bindemittelrezeptur mind. ein hydraulisches Bindemittel, wie beispielsweise Zement sowie als Füllstoff mind. gemahlenes und/oder gebrochenes radioaktives und/oder toxisches Material, wie insbesondere radioaktiver Reaktorgraphit.
 - 11. Giesskörper, enthaltend zu entsorgende radioaktive und/oder toxische, feste wie auch flüssige Materialien, wie insbesondere

10

15

Reaktorabfälle sowie als Vergussmörtelmatrix eine Giess- bzw.

Mörtelrezeptur, mind. enthaltend ein hydraulisches Bindemittel,
wie Zement sowie gemahlenen und/oder gebrochenen radioaktiven
Graphit, wie insbesondere Reaktorgraphit.

- 5 12. Vergussmasse, insbesondere nach einem der Ansprüche 10 oder 11, eingegossen bzw. vergossen in einem Behältnis, wie insbesondere einem Container.
- 13. Vergussmasse, enthaltend als Mörtel- bzw. Vergussmatrix eine Mörtel- bzw. Giessmassenrezeptur, mind. enthaltend ein hydraulisches Bindemittel wie Zement sowie als Füllstoff gemahlenen und/oder gebrochenen Reaktorgraphit, hergestellt mittels eines Verfahres, insbesondere nach einem der Ansprüche 1 9.

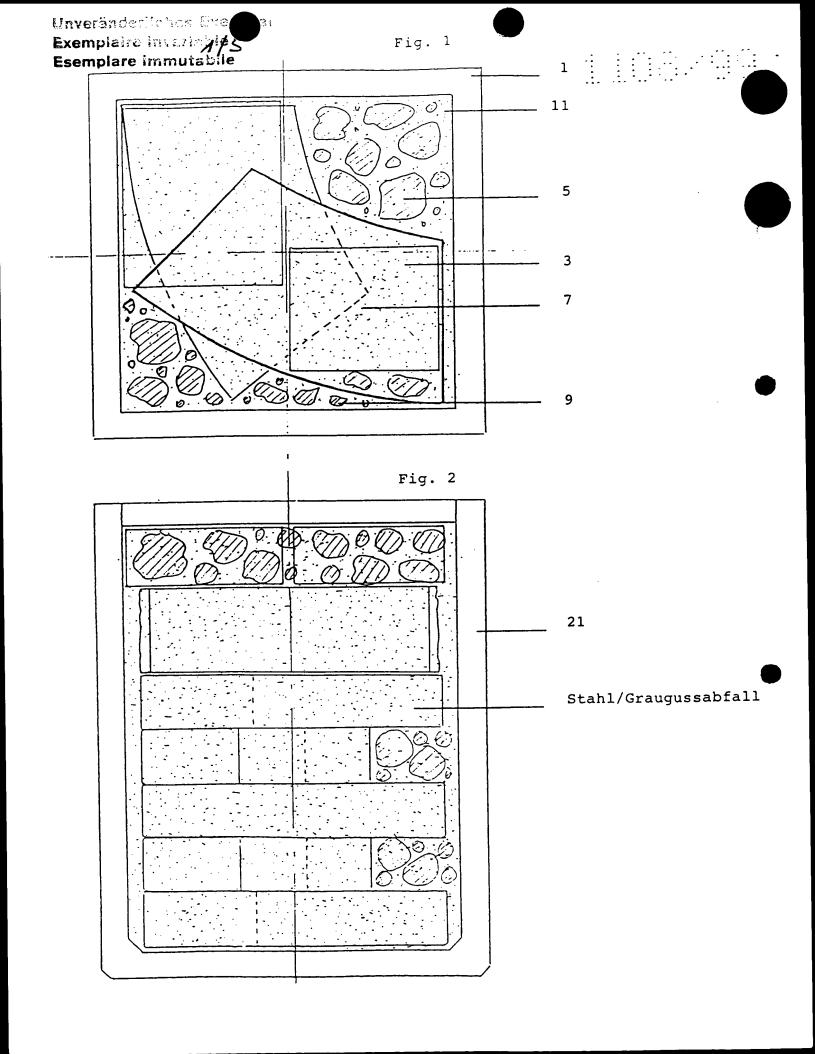


Zusammenfassung

5

10

In einem Verfahren zum Entsorgen von radioaktiven und/oder toxischen Materialien wird einer Bindemittel-/Zuschlagstoffmischung für die Herstellung von Vergussmassen, Mörteln, Giessharzen und dergleichen der Zuschlagstoff wenigstens teilsweise durch das zu entsorgende Material substituiert. Diese Bindemittel-/Zuschlagstoffmischung kann als Mörtel oder Giessmasse zum Vergiessen bzw. Einkapseln von weiteren zu entsorgenden Materialien in einem Behältnis bzw. Container verwendet werden. Insbesondere ist diese Bindemittel-/Zuschlagstoffmischung geeignet für das Entsorgen von Reaktorgraphit.



Exemplane immutabile

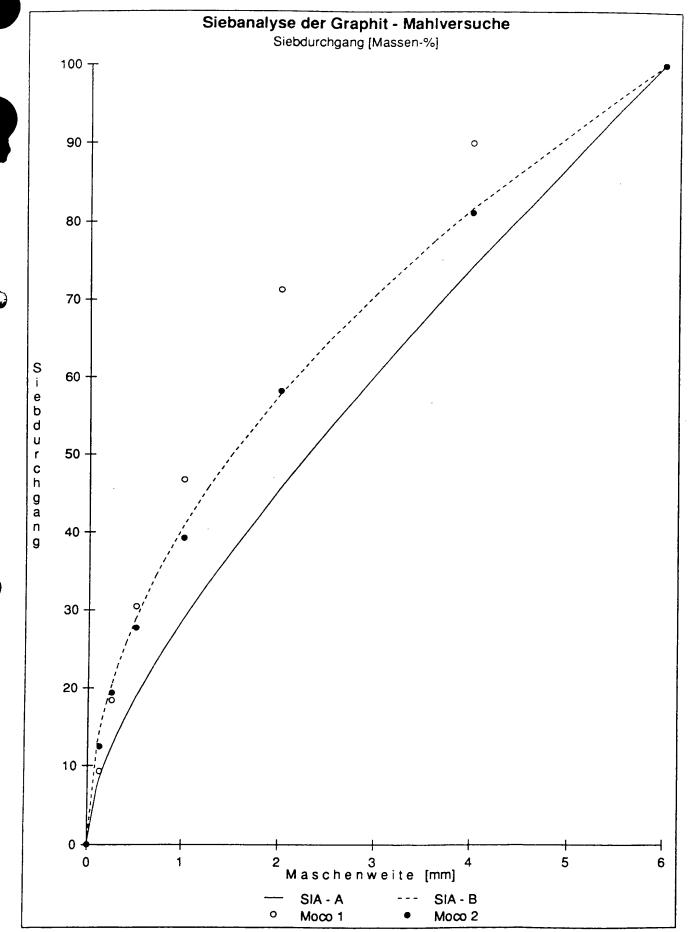
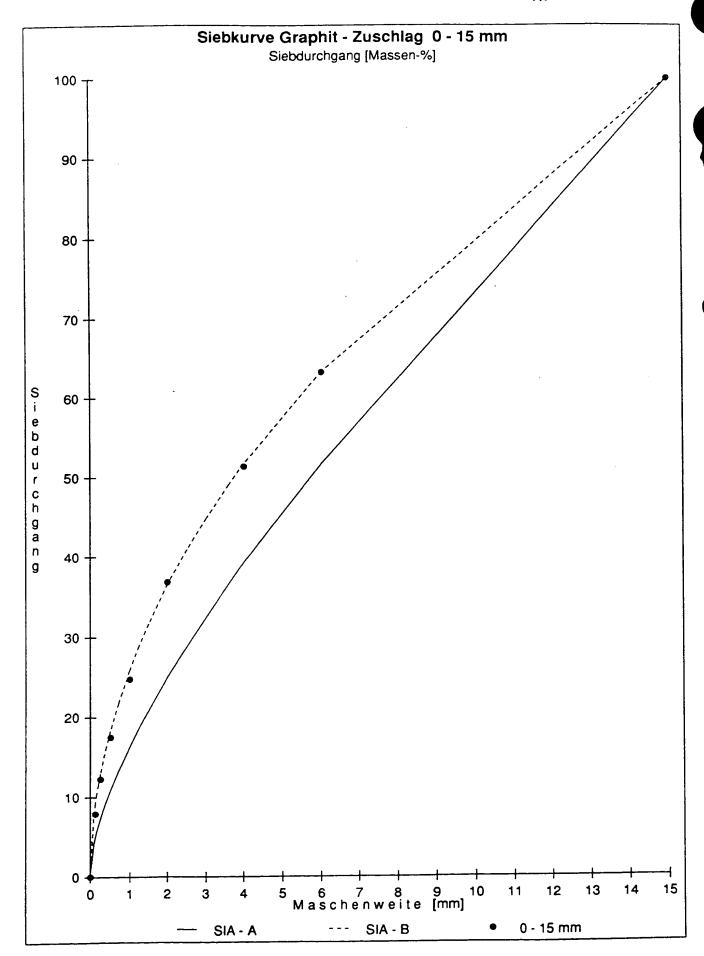


Fig 4

1103/9



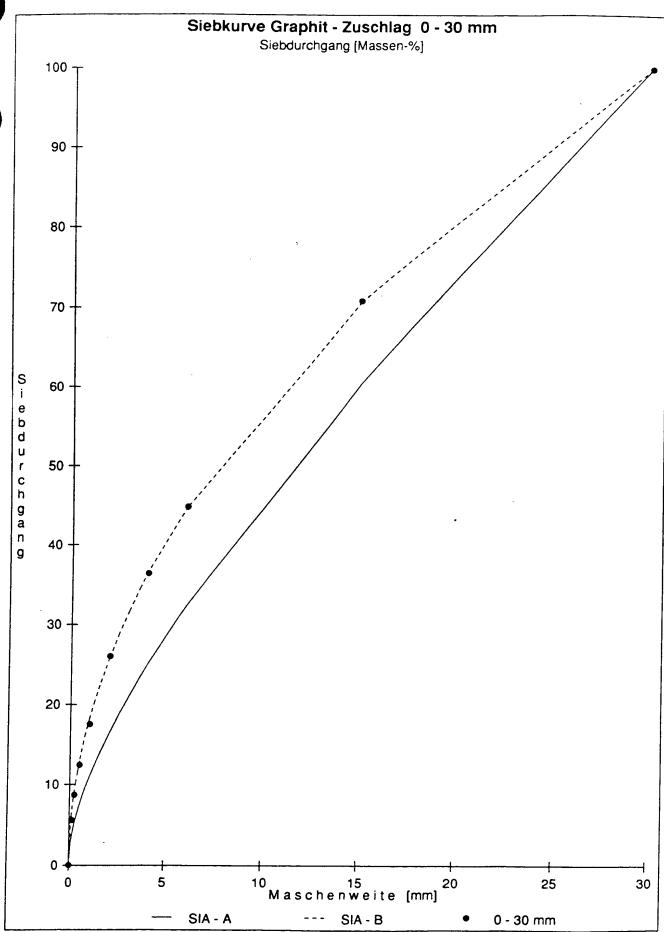


Fig 6

